

БАР'ЄРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ І CdS

Наведено результати дослідження технологічних режимів і отримано тонкі плівки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ і CdS методом спреї-піролізу водних розчинів хлорних солей відповідних металів і тиосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Встановлено вплив різних факторів на властивості плівок. Виготовлено фоточутливі випрямляючі структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, досліджено вольт-амперні і вольт-фарадні характеристики, встановлено ряд параметрів структур $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, проаналізовано процеси, які визначають їх електрофізичні властивості.

Ключові слова: твердий розчин, тонка плівка, піроліз, фундаментальне поглинання, фоточутливі структури.

Приведены результаты исследований технологических режимов и получены тонкие пленки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ и CdS методом спреї-піроліза водных растворов хлорных солей соответствующих металлов и тиомочевини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Установлено влияние различных факторов на свойства пленок. Изготовлены фоточувствительные выпрямляющие структуры $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики, установлено ряд параметров структур $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, проанализированы процессы, определяющие их электрофизические свойства.

Ключевые слова: твердый раствор, тонкая пленка, пиролиз, фундаментальное поглощение, фоточувствительные структуры.

The results of the research of technological conditions are presented as well as $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ and CdS thin films were obtained by spray pyrolysis of aqueous solutions of chloride salts of corresponding metals and thiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. The influence of different factors on properties of the thin films was established. The photosensitive rectifying structures $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ were fabricated as well as their current-voltage and voltage-capacitance characteristics were investigated. A number of parameters of the structures $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ were determined. The processes, which determine thier electrophysical properties were analyzed.

Keywords: solid solution, thin film, pyrolysis, fundamental absorption, photosensitive structures.

Вступ

Потрійні халькогенідні сполуки групи $A^I B^III C_2^{VI}$ володіють високим коефіцієнтом поглинання (10^4 – 10^5 cm^{-1}) у видимій області спектра і прямими оптичними переходами, завдяки чому привертають увагу дослідників як перспективні матеріали для виготовлення високоефективних фотоперетворювачів сонячного випромінювання [1-3]. Значний практичний інтерес мають і тверді розчини на основі цих матеріалів, які дозволяють плавно змінювати різні фізико-хімічні характеристики плівок, зокрема ширину забороненої зони і, відповідно, спектральний діапазон роботи фотоперетворюючих структур на їх основі. Вирощування якісних мо-

нокристалів цих сполук із розплавів, через високу температуру і тиск парів компонентів, зокрема сірки, пов'язано з технологічними труднощами. Отримання матеріалів у вигляді тонких плівок дешевими і доступними методами, (зокрема методом спреї-піролізу), формування на їх основі бар'єрних фоточутливих структур є актуальним прикладним завданням фотоелектричного перетворення енергії.

Методика експерименту

Метод спреї-піролізу пов'язаний із розпиленням на нагріту підкладку розчину (найчастіше водного), що містить солі компонентів сполуки, плівки якої необхідно отримати. Плівки сульфїду кадмію CdS виготовлялися

шляхом піролізу солей двохлористого кадмію $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ і тіосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Молярний вміст $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ у водному розчині складав 0,1 М. Співвідношення об'ємів розпорозуваних речовин $(\text{NH}_2)_2\text{CS} : \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} = 4:1$ (надлишок сірки зумовлений її більшою летучістю у порівнянні з кадмієм). Мінімальна температура піролізу, при якій спостерігалася задовільна структурна досконалість плівок CdS становила $T=370^\circ\text{C}$. Суцільні плівки по всій поверхні росту (площа до $4 \times 5 \text{ см}^2$) отримувалися в діапазоні товщин $0,1 \div 1,2 \text{ мкм}$. Питомий опір, виготовлених методом спреї-піролізу плівок CdS , становив $\rho \sim 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Плівки $p\text{-CuInGaS}_2$ товщиною до 1,5 мкм формувалися методом спреї-піролізу водних розчинів (0,1М) солей металів $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, GaCl_3 і тіосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ із співвідношенням компонентів за об'ємом $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{S} = 1:1:1:4$ на підкладках скла і ситалу при температурах піролізу $T=370\text{--}450^\circ\text{C}$. Питомий електроопір $\rho = 10\text{--}100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ задовольняв вимогам їх використання як базового матеріалу для створення фотоперетворювачів.

Розпилення відповідного розчину здійснювалося за допомогою пульверизатора при використанні очищеного газу-носія на хімічно оброблені і просушені пластини

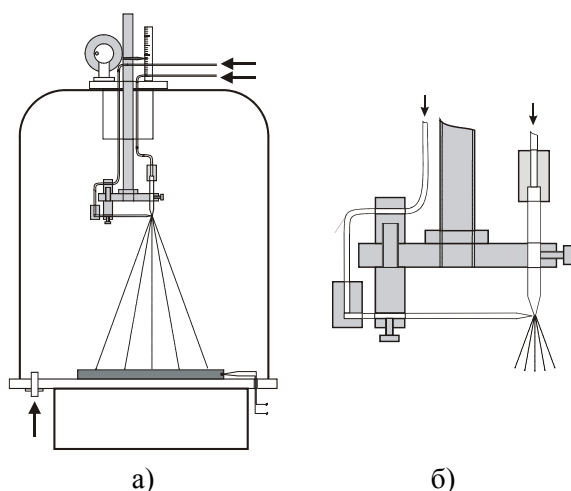


Рис. 1. Генератор аерозолу хімічних розчинів для піролізу тонких плівок: загальний вигляд робочої камери установки піролізу (а), конструкція розпорозуючого пристрою з регульованими елементами (б).

зі скла і ситалу. Оптимальні умови отримання плівок даним методом не мають універсального характеру і визначалися для конкретного складу розчину експериментально. Використання сконструйованого [4] генератора аерозолу (рис.1) дозволяло прецизійно регулювати швидкість потоку частинок речовини, їх розмір, а також здійснювати процес піролізу у різних газових середовищах. Для отримання однорідного покриття на великій площі передбачено переміщення пульверизатора відносно підкладки у процесі розпорозування розчину.

Товщина отриманих плівок визначалася за допомогою інтерференційного мікроскопа Лінника МІІІ-4. Для низки, отриманих плівок методом енергодисперсійного аналізу, було визначено компонентний склад. Якість плівок контролювалася Х-променевими методами в залежності від температури підкладки і молярного складу вихідного розчину.

Бар'єрні структури на основі гетеропереходів створювалися нанесенням, через відповідні маски, плівки CdS на поверхню плівки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$. Контакт з боку CdS формувався у вигляді металевої сітки з індію, а з боку $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ – міддю, нанесеною хімічним способом.

Результати дослідження та їх аналіз

На характер росту плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ суттєво впливали параметри процесу спреї-піролізу. Оптимальна для завершення піролітичної реакції і росту плівок даних матеріалів температура підкладки складала $370\text{--}420^\circ\text{C}$. У залежності від співвідношення компонент у розчині і тривалості процесу осадження одержано плівки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ різного компонентного складу товщиною до $0,5\text{--}0,7 \text{ мкм}$. Результати Х-променевого дослідження показали, що отримані плівки володіють халькопїритною структурою, яка обґрунтовується наявністю головного піка інтенсивності у напрямку [112]. Компонентний склад плівок, оцінений методом енерго-дисперсійного аналізу, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Компонентний склад плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

№ п/п	Матеріал плівки	Розраховано, ваг %				Експериментальні дані, ваг. %			
		Cu	Ga	In	S ₂	Cu	Ga	In	S ₂
1	CuInS_2	26,21	—	47,35	26,44	27,41	—	49,51	23,08
2	$\text{CuGa}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_2$	27,21	5,97	39,34	27,45	29,47	9,12	39,8	21,60
3	$\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{S}_2$	28,89	15,85	26,10	28,89	30,14	17,32	27,84	24,70
4	CuGaS_2	32,19	35,32	—	32,48	36,57	41,20	—	22,23

Таблиця 2. Електричні параметри плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

№ п/п	Матеріал плівки	R, Ом/см (до термо- обробки)	R, Ом/см (після термо- обробки)
1	CuInS_2	$10^3 - 10^5$	$10^2 - 10^4$
2	$\text{CuGa}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_2$	$10^5 - 10^7$	$10^4 - 10^5$
3	$\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{S}_2$	$10^6 - 10^7$	$10^4 - 10^6$
4	$\text{CuGa}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{S}_2$	$10^6 - 10^7$	$10^4 - 10^6$
5	CuGaS_2	$10^7 - 10^8$	$10^5 - 10^7$

Таблиця 3. Ширина забороненої зони плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

№ п/п	Матеріал плівки	E_g , eV (експ.)	E_g , eV (розрах. [3])
1	CuInS_2	1,50	1,43
2	$\text{CuGa}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_2$	1,75	1,78
3	$\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{S}_2$	1,85	1,96
4	$\text{CuGa}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{S}_2$	1,93	2,17
5	CuGaS_2	2,40	2,41

Як видно із таблиці 1 експериментальні результати стосовно компонентного складу відрізняються від розрахованих значень. Для всіх плівок спостерігається надлишок металевих компонентів і нестача сірки, причому більша різниця у експериментально отриманих і розрахованих при отриманні розчину значеннях спостерігається у плівках з підвищеним вмістом галію.

Всі плівки $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ після вирощування володіли p-типом провідності і відносно великим питомим опором (результати вимірювань наведено у таблиці 2). Крім того, як видно із таблиці 2, питомий опір плівок для одного і того ж складу після одержання може змінюватись у межах 1–2 порядків, хоча технологічні режими одержання приблизно однакові. Ймовірно це пов'язано з багатопараметричністю процесу осадження (віддалю від пульверизатора, до підкладки, тиску парів азоту, кількістю кисню у суміші, свіжістю приготовленого розчину). Можна відмітити також, що спостерігається закономірність у збільшенні опору плівок при

збільшенні вмісту галію у розчині.

Для модифікації властивостей плівки піддавалися відпалу у динамічному вакуумі. У таблиці 2 наведено результати дослідження опору плівок після термообробки протягом 1 години при $T=200^\circ\text{C}$. Спостерігається, що термообробка в динамічному вакуумі приводить до зменшення опору плівок на 1–2 порядки, що може бути зумовлено зменшенням кисню на границях зерен, завершенням хімічних реакцій осаджених компонентів, росту кристалітів тощо.

На спектральних залежностях коефіцієнта пропускання для плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ різних компонентних складів $T=f(h\nu)$ спостерігається смуга різкої зміни коефіцієнта пропускання, яку можна пов'язати із зон-зонними переходами. Із збільшенням вмісту Ga у твердому розчині $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ край смуги поглинання зміщується у бік більших енергій (менших довжин хвиль), що очевидно пов'язано зі зміною ширини забороненої зони напівпровідникової плівки. На основі отриманих результатів побудовані залежності $\alpha^2=f(h\nu)$ та оцінено ширину забороненої зони матеріалу плівок, значення якої наведено у таблиці 3.

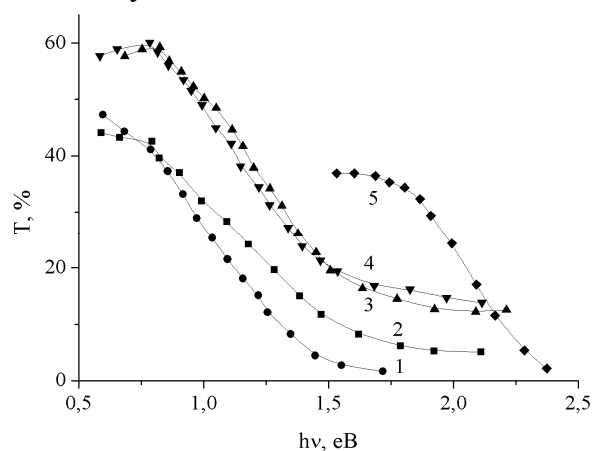


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання для плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ (компонентний склад плівок згідно таблиці 1).

На основі отриманих результатів оптичних властивостей кристалів твердих розчинів $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, автори [3] запропонували аналітичний вираз, що описує залежність ширини забороненої зони в даних твердих розчинах від компонентного складу:

$$E_g(x) = 1,438 + 0,755x + 0,22x^2. \quad (1)$$

Розрахунки $E_g(x)$, згідно (1), і експериментальні результати, оцінені із спектрів пропускання, наведено для порівняння у таблиці 3. Спостерігається деяке розходження у значеннях $E_g(x)$, особливо для твердих розчинів, що пов'язується з невідповідністю заданого компонентного складу. Для вихідних сполук CuInS_2 і CuGaS_2 узгодження краще.

На основі одержаних плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ формувалися бар'єрні структури типу гетеропереходів. Другим елементом структури були плівки $n\text{-CdS}$, технологія одержання яких методом спреї-піролізу добре розроблена [5]. Конструкція такої структури наведена на рис.3. Для більшості отриманих структур $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, виготовлених із плівок різних компонентних складів, спостерігалися чіткі випрямляючі вольт-амперні (ВАХ) характеристики. Відсутність бар'єру для деяких структур ймовірно пов'язано з тим, що при нанесенні плівки CdS на плівку $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ в процесі піролізу відбувається закорочення між шарами.

На рис.4 наведено типові (темнова і світлова) ВАХ однієї із структур. Оцінені параметри для навантажувальної характеристики склали $U_{xx} = 34$ мВ, $I_{K3} = 57$ мкА/см², $R_n = 900$ Ом, $R_{ш} = 1500$ Ом, $FF = 0,48$. Невисокі параметри структури ймовірно пов'язані як з відносно великим послідовним опором плівок, так і з технологією їх отримання.

Як видно із рис.4, ВАХ має виражений діодний характер. Такі структури в ідеальному випадку описуються рівнянням Шоклі:

$$I = I_s (e^{qU/AkT} - 1), \quad (2)$$

де I_s – струм насичення, q – заряд електрона, U – прикладена зовнішня напруга,

$$A = (q/kT) \cdot (dU/d \ln I) \quad (3)$$

діодний коефіцієнт, який залежить від протікання струму через бар'єр.

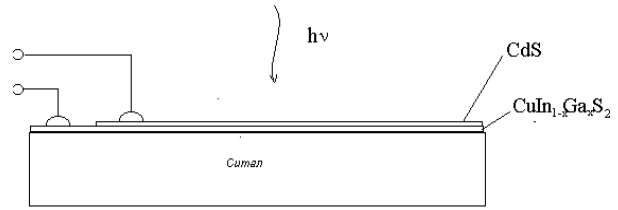


Рис. 3. Конструкція гетеро структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

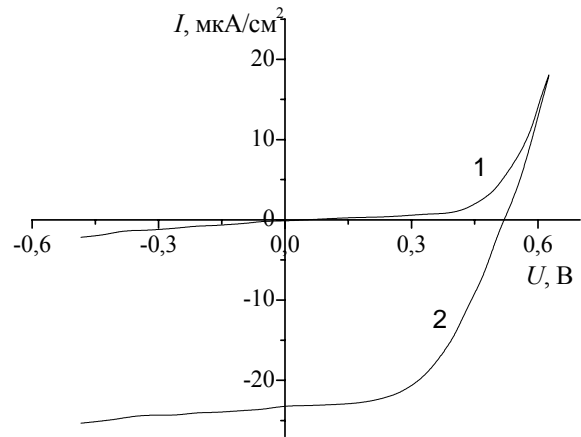


Рис. 4. ВАХ структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_2$: 1 – темнова, 2 – світлова. $\Phi = 80000$ Лк.

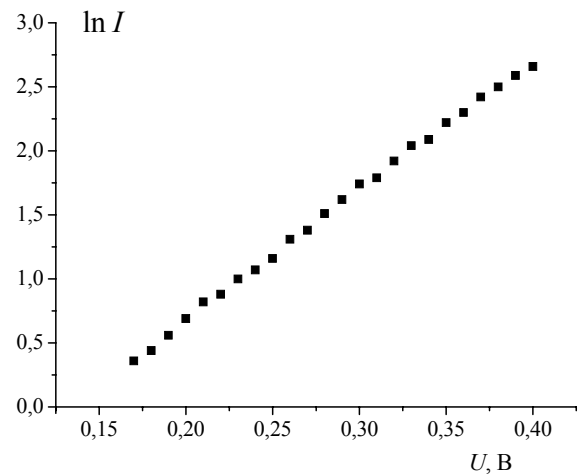


Рис. 5. ВАХ структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{S}_2$ у координатах $\ln I = f(U)$.

У реальних випадках на характер ВАХ гетеропереходу впливають різні фактори, зокрема, поверхневі стани, послідовний опір областей матеріалу, з яких виготовляють структуру.

Для оцінки механізмів струмопереносу в отриманих структурах побудовано графік прямої вітки ВАХ у напівлогарифмічних координатах (рис.5), яка у даному масштабі відтворює, в основному, протікання струму через бар'єр, і аналіз якої дозволяє оцінити

механізми струмопереносу. Для даної структури за нахилом лінійної ділянки при $U > 20$ мВ було визначено діодний коефіцієнт $A \approx 4$, що не вкладається у рамки механізму перенесення заряду, зумовленого рекомбінацією носіїв у області об'ємного заряду. Це дозволяє зробити припущення про тунельно-рекомбінаційну природу прямого струму.

Відомо, що у бар'єрних структурах фотодіод формується за рахунок розподілу генерованих світлом носіїв заряду електричним полем переходу. Для визначення контактної різниці потенціалів і інших параметрів проведено дослідження вольт-фарадних характеристик одержаних структур. На рис.6 наведено залежність ємності однієї із структур від прикладеної напруги у координатах $S^2/C^2 = f(U)$. Дана залежність є лінійною, що характерно для різкого переходу. Величина ϕ_k , отримана шляхом апроксимації залежності на вісь абсцис дорівнює 0,35 В.

Лінійна залежність $(S/C)^2 = f(U)$ вказує також на однорідно леговану базову область, що дозволило за кутом нахилу даної залежності до вісі напруг ($\text{tg} \alpha = 2/q\epsilon\epsilon_0 N_0$) визначити концентрацію домішок в базовій області дослідженої структури, яка складає $N_0 \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Оцінена товщина області об'ємного заряду дорівнює 0,12 мкм.

На основі проведених досліджень побудова схема енергетичної діаграми гетеропереходу $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, яка наведена на рис.7. Як видно із діаграми висота потенціального бар'єру на даному переході приймає значення $e\phi_k = 0,35 \text{ eV}$, що не є значним у порівнянні з іншими відомими переходами. Утворена збіднена область на гетеропереході розташовується тільки у $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, оскільки CdS володіє помітно більшою концентрацією носіїв заряду. Тому енергетичні рівні E_c і E_v екстремумів енергетичних зон зазнають вигину через існуюче електричне поле тільки для $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, а для CdS – прямі лінії.

Висновки

Встановлено технологічні режими і отримано халькопіритні плівки і фоточутливі тонкоплівкові структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$

методом спреї-піролізу. Показано що шляхом зміни компонентного складу можна керувати шириною забороненої зони базового шару, що розширює спектральний діапазон роботи гетероструктур на основі $A^1B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ і сприяє використанню їх у складних конструкціях фотоперетворювачів.

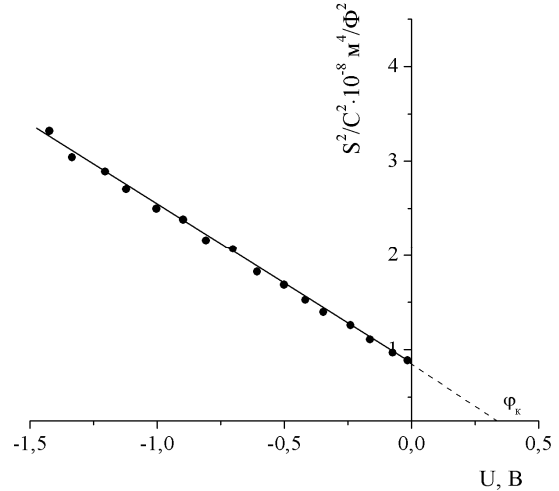


Рис. 6. Вольт-фарадна характеристика структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{S}_2$.

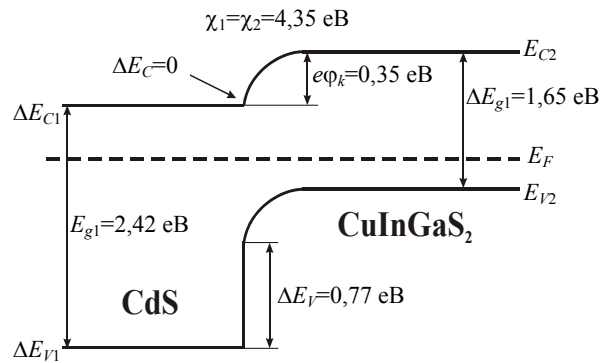


Рис. 7. Енергетична діаграма структури $\text{CdS}/\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0,1$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. McConnell R. Next-generation technologies in the USA // ФТП. – 2004. – 38(8). – С.971-974.
2. Коутс Т., Микин Д. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. – М.: Мир, 1988.
3. Bodnar I.V., Lukomski A.I. The concentration dependence of the band Gap for $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ and $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ solid solutions // Phys. Stat. Sol. (a). – 1982. – 98. – P.165-169.
4. Патент №31056 Україна. Генератор аерозоллю хімічних розчинів для піролізу тонких плівок. / Орлецький І.Г., Горлей П.М., Тимків О.М., Микитюк В.І.; Заявник Чернівецький національний університет. – Дата реєстрації: 25.03.2008.
5. Чопра К.Л., Дас С.Т. Тонкопленочные солнечные элементы. – М.: Мир, 1986.